

140. Eug. Bamberger und Rud. Müller: Ueber β -Tetrahydroptylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(II. Mittheilung über Hydronaphtylamin.)

(Eingegangen am 2. März.)

β -Naphtylamin nimmt bei Behandlung mit Natrium und Amylalkohol — wie bereits in einer kurzen Notiz¹⁾ mitgetheilt wurde — vier Atome Wasserstoff auf. Mit dieser Addition geht eine radicale Umwandlung seines chemischen Charakters Hand in Hand: keine einzige Eigenschaft der hydrirten Base erinnert mehr an ihre aromatische Abstammung.

Die Eigenschaften des β -Naphtylamins sind bekannt: eine Base von geringer Affinitätsgrösse, ohne ammoniakalischen Geruch, ohne alkalische Reaction, weder fähig Kohlensäure zu fixiren noch Schwefelkohlenstoff zur Bildung eines Sulfocarbaminats aufzunehmen, leicht — schon bei 0° — von salpetriger Säure angreifbar unter Erzeugung einer regulären Diazoverbindung und endlich der Combination mit Diazokörpern zugänglich unter Bildung von Farbstoffen.

Alle diese Eigenschaften hat das β -Naphtylamin durch Aufnahme der Wasserstoffatome eingebüsst: Tetrahydro- β -naphtylamin ist eine der stärksten organischen Basen²⁾; es besitzt durchdringend ammoniakalischen, piperidinähnlichen Geruch und stark alkalische Reaction, absorbirt begierig und unter beträchtlicher Wärmetönung Kohlensäure, um damit krystallisirte neutrale und sogar saure Carbonate zu bilden, erzeugt mit Schwefelkohlenstoff schon bei 0° das entsprechende Sulfocarbaminat, welches erst durch Erwärmen — unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff — die Umwandlung in den davon abgeleiteten geschwefelten Harnstoff erleidet, bildet mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe und wirkt bei allen Reactionen, an welchen die basische Atomgruppe theilhaft ist, mit so explosionsartiger Heftigkeit, dass dem Experimentirenden beim Arbeiten damit sorgfältige Kühlung und starke Verdünnung anzuempfehlen ist.

Specielle Erwähnung verdient der Unterschied in der Art der Einwirkung von Diazoverbindungen: während β -Naphtylamin durch dieselben in Farbstoffe übergeführt wird, welche — wenn auch selbst keine echten Azokörper — zu diesen doch in naher Beziehung stehen, entsteht aus

¹⁾ Bamberger, diese Berichte XX, 2915.

²⁾ Die quantitative Bestimmung der Affinitätsgrösse, die gewiss Interesse verdient, hat Herr Prof. Ostwald freundlichst übernommen; die Resultate werden später mitgetheilt werden.

der hydrirten Base ein gelbes, leicht zersetzbares, sogar explosives Oel, dessen Verhalten keinen Zweifel lässt, dass es jener Klasse aliphatischer Diazoamidverbindungen angehört, deren erste Repräsentanten Baeyer und Jäger¹⁾ im zweifach methylirten und äthylirten Diazoamidobenzol kennen gelehrt haben.

Der Gesamtcharakter des β -Tetrahydronaphtylamins schliesst sich, wie man aus dieser flüchtigen Skizze entnehmen kann, demjenigen aliphatischer Basen an — bis auf einen Punkt: das Verhalten gegen salpetrige Säure. Unter Umständen, bei welchen die Basen der Grubengasreihe in die Alkohole von gleicher Kohlenstoffzahl übergehen, zeigt sich das hydrirte Naphtylamin unangreifbar; ob man es den Operationsbedingungen aussetzt, welche in der aromatischen Reihe Diazotirung zur Folge haben oder aber seine Salze in neutraler Lösung mit äquimolekularen Mengen Natriumnitrit — selbst Tage lang bei Siedetemperatur — digerirt, es geht aus allen diesen Situationen unverändert wieder hervor — höchstens, dass kaum erkennbare Symptome bisweilen eine spurenweise Zersetzung anzeigen. Daher auch die überraschende Thatsache, dass das salpetrigsaure Salz des hydrirten β -Naphtylamins nicht nur in krystallisirter Form isolirbar ist, sondern sogar aus kochendem Wasser ohne die geringste Stickstoffentwicklung umkrystallisirt werden kann; die wässrige Lösung wurde Stunden lang im Sieden erhalten und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft: der Rückstand erwies sich als salpetrigsaures β -Tetrahydronaphtylamin mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften.

Derartiges Verhalten ist unseres Wissens ohne Analogie²⁾. Zwar hat Curtius³⁾ durch Wechselwirkung von salzsaurem Benzylamin und salpetrigsaurem Silber in trockenem Aether das salpetrigsaure Salz des Benzylamins — also einer primären Base — in Substanz erhalten und der Eine⁴⁾ von uns hat in Gemeinschaft mit W. Lodter das analoge Naphtobenzylaminnitrit $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, HNO_2 — sogar ohne Wasser ausschliessen zu müssen — einfach durch Vermischen der Lösungen von salzsaurer Base und salpetrigsaurem Natrium im Verhältniss gleicher Molecülzahl in schön krystallisirter Form isolirt; aber diese Salze sind von ausserordentlicher Unbeständigkeit; sie zerfallen schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser in den Alkohol gleichen Kohlenstoffgehalts, Stickstoff und Wasser und sind aus diesem Grunde dem hydrirten β -Naphtylamin nicht an die Seite zu stellen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 148, 893.

²⁾ In dem soeben erschienen Heft 3 von Band 243 der Liebig'schen Annalen lese ich, dass Ikuta eine aus heissem Wasser umkrystallisirbare Diazo-
verbindung (vom Amidodiphenylamin) erhalten hat.

³⁾ Diazoverbindungen der Fettreihe, München 1886.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 257.

Man wird also vergebens nach einer bekannten Kategorie organischer Basen suchen, in welche sich der letztgenannte Körper zwanglos einordnen lässt; die Analogie im Verhalten lässt sich nur bis zu einem gewissen Punkt verfolgen; von da ab hört sie auf.

Die ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit des salpétrigsauren Tetrahydro- β -naphtylamins war uns in einer Beziehung unbequem: sie versperrte den Weg, welcher zum hydrirten Naphtol hätte führen sollen. Zwar hat eine Zersetzung des Nitrits bewirkt werden können, deren Mechanismus klarzulegen, auch vollkommen gelang. Indess vollzieht sich dieselbe nicht in gewöhnlicher Weise, so dass sie zum Ersatz der Amid — durch die Hydroxylgruppe führt, sondern verläuft — auch dieses entbehrt wohl der Analogie — unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Die bezüglichen Versuche werden in einer späteren Abhandlung an geeigneter Stelle Erwähnung finden.

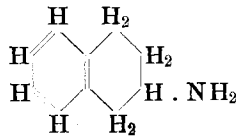
So scheiterte also der Versuch zur Darstellung des β -Tetrahydronaphtols, obwohl wir es nicht an mannigfachen Bemühungen fehlen liessen, dieses — vielleicht reizvollste — Problem der vorliegenden Untersuchung zu lösen; indess scheint dasselbe den bisher gesammelten Erfahrungen zufolge auf dem gewöhnlichen Wege — nämlich von der hydrirten Base aus — überhaupt nicht lösbar zu sein und man wird sich entschliessen müssen, die Darstellung des hydrirten β -Naphtols von einer anderen Seite in Angriff zu nehmen, welche der Eine von uns ¹⁾ am Schluss der ersten Mittheilung bereits angedeutet hat.

Die Veränderung des β -Naphtylamins, welche durch den Process der Wasserstoffaufnahme bewirkt wird, tritt auch in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel hervor: während bei Oxydation des Naphtylamins mit der Aufspaltung des einen Benzolringes eine Auslösung zweier Atome Kohlenstoff — unter Bildung von Phtalsäure — Hand in Hand geht, ist durch die Hydrirung eine derartige Aenderung der molecularen Festigkeitsverhältnisse eingetreten, dass nun die Sprengung eines Benzolringes ohne gleichzeitige Entziehung von Kohlenstoffmaterial möglich ist: man erhält statt Phtalsäure aus hydrirtem β -Naphtylamin eine Säure, in welcher noch sämmtliche zehn Kohlenstoffatome des Naphtalins angetroffen werden, die Orthocarbonhydrozimmtsäure $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_2 \cdot COOH \\ < COOH \end{matrix}$. Ueber die Details dieser Oxydation wird in einer zweiten Mittheilung Näheres berichtet werden.

Auch in physiologischer Beziehung ist der Einfluss der additionellen Wasserstoffatome bemerkbar: die hydrirte Base zeigt stark mydriatische Wirkungen, die Hr. Prof. Filehne freundlichst constatirt hat.

¹⁾ Das Problem ist inzwischen auf dem früher von mir angedeuteten Weg gelöst worden; die betreffenden Resultate gedenke ich demnächst gemeinschaftlich mit W. Lodter mitzuthellen.

Das ungewöhnliche Verhalten des hydrierten β -Naphtylamins findet seine Erklärung in der eigenartigen Atomgruppierung, welche diesen Körper auszeichnet. Wir werden später den Beweis liefern, dass die vier Wasserstoffatome, welche dem Naphtylamin durch die vermittelnde Wirkung des Natriums incorporirt werden, nur den einen der beiden Benzolkerne und zwar den stickstoffführenden aufsuchen; die Constitution der Base ist daher durch das Schema



wiederzugeben, in welchem man die Configuration $C = H \cdot NH_2$, ↑,

d. h. ein einem ringförmigen System angehörendes Kohlenstoffatom bemerkt, welches gleichzeitig mit dem Ammoniakrest und mit Wasserstoff beladen ist. Dass die Aufnahme der vier Wasserstoffatome von einer Steigerung der Affinitätsgrösse begleitet ist, kann nach bisherigen Erfahrungen nicht überraschen; denn man weiss, dass mit wachsender Wasserstoffzahl in der Regel — nicht immer — die Basicität zunimmt ¹⁾. Es war also vorauszusehen, dass das β -Naphtylamin in Folge der Hydriung seinen Charakter dem der Grubengasbasen nähern würde; dass diese Assimilation sich aber nicht durchgängig vollzieht, dass die Hydrobase gewisse Eigenschaften der Fettkörper gleichwohl vermissen lässt, darf man wohl auf jene eigenartige Atomconfiguration zurückführen, die den letzteren fehlt.

Tetrahydro- β -naphtylamin, $C_{10}H_{11} \cdot NH_2$.

Zur Darstellung der Base haben wir eine lange Reihe vergleichender Versuche ausgeführt, deren Ergebniss in folgender Vorschrift zusammenzufassen ist:

Die kochende Lösung von 15 g käuflichem β -Naphtylamin in 170—180 g wasserfreiem Amylalkohol lässt man in continuirlichem Strahl durch einen Tropftrichter zu 12 g Natrium hinzufließen, welche sich in Scheibchenform in einem langhalsigen, mit gut wirkendem Kühler versehenen Rundkolben befinden; sobald sich das Metall mit hinreichender Flüssigkeitsmenge bedeckt hat, sorgt man durch Wärme-

¹⁾ Ich erinnere z. B. an das Basicitätsverhältniss von Allylamin zu Propylamin, von Pyrrol zu Pyrrolin und Pyrrolidin, von Indolen zu Hydroindolen, von Pyridinen zu Hydropyridinen etc., welchen dasjenige der Acridine und Hydroacridine widerspruchsvoll gegenübersteht. Bamberger.

zufuhr, dass die Temperatur nicht unter den Siedepunkt des Amylalkohols sinkt. Die anfangs dunkelgelbe bis rothbraune Farbe der Lösung hellt sich während des Kochens auf; Ammoniak entweicht in deutlich nachweisbarer Menge. Nachdem die letzte Natriumpartikel verschwunden ist — wozu etwa 30 Minuten erforderlich sind — wird die heisse Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallmagma von Natriumamylat erstarren würde, in Wasser gegossen und die obere Schicht abgehoben; die untere, eine wässrige Lösung von Natriumhydrat, welche nur geringe Mengen hydrirter Base aufgenommen hat, kann ohne Bedenken vernachlässigt werden; wir haben sie nur bei besonderen Versuchen quantitativer Ausbeutebestimmung berücksichtigt. Ausschütteln der amyalkoholischen Lösung mit verdünnter Salzsäure, wie wir es anfangs versuchten, ist hier nicht am Platz, da das Hydro-naphtylaminchlorhydrat in Amylalkohol ebenso, wenn nicht löslicher ist als in Wasser.

Die Flüssigkeit wird jetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und das Lösungsmittel abdestillirt, bis sich in der Hitze Krystallkrusten abzuschneiden beginnen; lässt man erkalten, so gesteht der Kolbeninhalt zu einem Brei, welcher neben salzsaurem Tetrahydro- β -naphtylamin noch unverändertes Ausgangsmaterial in Form des Chlorhydrats enthält. Derselbe wird abgesaugt und der dunkelbraun gefärbte Amylalkohol mit Aether ausgewaschen, bis derselbe farblos abläuft.

Die Methode der fractionirten Destillation versagt in diesem Falle ihren Dienst, wenn man die hydrirte Base im Zustande absoluter Reinheit zu haben wünscht; auch nach mehrfach wiederholter Destillation im Vacuum haften ihr — selbst wenn sie den richtigen constanten Siedepunkt zeigt — Spuren unveränderten β -Naphtylamins an, welche sich durch salpetrige Säure und nachherige Combination der entstandenen Diazoverbindung unzweideutig nachweisen lassen.

Leicht dagegen gelingt die Abscheidung der chemisch reinen Hydrobase, wenn man ihre stärkere Basicität als analytisches Hilfsmittel verwerthet und folgendermaassen verfährt:

Das Gemenge der Chlorhydrate wird in wenig heissem Wasser gelöst, mit viel überschüssigem Natron das Basengemisch als braunes Oel abgeschieden, nach dem Verdünnen mit Aether abgehoben und ein mit Wasserdampf gesättigter Kohlensäurestrom unter gleichzeitiger Kühlung mit Wasser — denn die Carbonatbildung ist von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet — durch die ätherische Lösung gesendet; nach 30—40 Minuten — früher ist kaum eine Wirkung bemerkbar — trübt sich die Flüssigkeit, und nun scheidet sich im Verlauf weniger Augenblicke das Carbonat des β -Tetrahydronaphtylamins in weissen, voluminösen Flocken ab, welche sich beim Umschütteln fast momentan in einen aus glänzenden, weissen Nadelchen bestehenden,

fest an Boden und Wandung haftenden Krystallbrei verwandeln. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aether ist das Salz nahezu rein, so dass es überflüssig ist, die Base abermals abzuscheiden und durch Destillation zu reinigen. Bei einem derartigen Versuch, welchen wir zur Prüfung der Methode anstellten, sahen wir die aus dem kohlen-sauren Salz in Freiheit gesetzte Base vom ersten bis zum letzten Tropfen bei der richtigen Temperatur übergehen.

Leitet man den Gasstrom hinreichend lange Zeit durch die ätherische Lösung, so wird eine fast quantitative Trennung beider Basen erreicht; die nicht hydrirte verbleibt als solche in der Flüssigkeit, die hydrirte ist vollständig als Carbonat abgeschieden; um dessen gewiss zu sein, fractionirten wir den Rückstand des ätherischen Filtrats: es ging nahezu reines, in der Vorlage vollständig erstarrendes β -Naphthylamin über, das die Anwesenheit von Spuren des Hydrokörpers, der in Substanz nicht isolirbar war, nur durch seinen eigenthümlichen Geruch verrieth.

Gilt es, chemisch und physikalisch reines β -Tetrahydronaphthylamin darzustellen, so ist eine Destillation nach vorausgegangenem Trocknen über festem Kali, zuletzt über Baryumoxyd unter stark vermindertem Druck — bei circa 30 mm — nicht zu umgehen; bei gewöhnlichem Barometerstand siedet die Base unter partieller Zersetzung, welche sich durch Ammoniak- und Fluoreszenzbildung ankündigt; dieselbe ist aber so minimal, dass die Constanz des Siedepunkts dadurch nicht beeinträchtigt wird und daher im Allgemeinen nicht zu berücksichtigen.

Die amyalkoholische Mutterlauge des Gemenges der salzsauren Basen enthält noch so viel Material, dass dasselbe nicht vernachlässigt werden darf; man treibt — um dasselbe zu gewinnen — einen Dampfstrom hindurch, welcher zugleich mit dem Amylalkohol Kohlenwasserstoffe mit sich führt, Producte secundärer Reaction, welche später Erwähnung finden werden; im Rückstande verbleibt das Basengemenge, das wieder durch Kohlensäure getrennt wird.

Die Ausbeute an chemisch reiner Hydrobase beträgt etwa 30 bis 40 pCt. des angewandten Naphthylamins; die fehlende Menge findet man zum grössten Theil in Form eines fadenziehenden, schwarzen Pechs, zum kleineren Theil in Form von intaktem Ausgangsmaterial und später zu besprechenden Nebenproducten wieder. Aendert man die Methode der Darstellung wesentlich ab, indem man z. B. den Amylalkohol durch Aethylalkohol ersetzt oder indem man das Natrium allmählich zur Wirkung bringt, so verringert sich die Ausbeute, im ersteren Falle sogar erheblich.

β -Tetrahydronaphthylamin ist eine farblose, wasserhelle, in reinem Zustand fluoreszenzfreie Flüssigkeit von verhältnismässig geringer Viscosität, welche bei 16° ein spec. Gewicht von 1.031 zeigt und durch einen intensiv ammoniakalischen, an Pflanzenbasen — speciell Piperidin —

erinnernden Geruch charakterisirt ist, der namentlich beim Verreiben zwischen den Fingern unangenehm stark hervortritt; ihr Dampf verursacht starkes Kratzen im Schlunde. Sie siedet unter einem Druck von 36 mm bei 162° , von 710 mm bei 249.5° (Therm. i. D.); in letzterem Fall nicht ganz ohne Zersetzung und in Folge dessen mit etwas blauvioletter Fluorescenz und unter geringer Ammoniakentwicklung übergehend. An der Luft färbt sie sich mit der Zeit bräunlich. Sie ist in den organischen Solventien leicht, in heissem Wasser schwieriger, in kaltem noch weniger löslich; Natronlauge scheidet sie aus der wässrigen Lösung fast vollständig ab.

Sie zieht mit ausserordentlicher Begierde Kohlensäure an; ein Tropfen, auf einem Uhrglas ausgebreitet, ist in kürzester Zeit zu einem Krystallbrei des Carbonats erstarrt. Gegen Pflanzenfarbstoffe zeigt sie stark alkalische Reaction; Ammoniak wird — schon in der Kälte — momentan aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt; umgekehrt vermag es, die Base theilweise zu deplaciren.

Reducirende Eigenschaften kommen der hydrirten β -Base nicht zu; Gold- und Platinsalze, ebenso Fehling'sche Lösung werden auch beim Kochen nicht verändert; nur aus der alkoholischen Lösung von Silbernitrat wird bei andauerndem Sieden etwas Metall abgeschieden. Wir bemerken das ausdrücklich — im Hinblick auf die starke Reductions-kraft der isomeren α -Hydrobase. — Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz sofort nach der Destillation im Vacuum in Kügelchen eingeschmolzen.

Die Zusammensetzung ist durch die Formel $C_{10}H_{11} \cdot NH_2$ wiederzugeben:

0.1717 g gaben 0.5114 g Kohlensäure und 0.1388 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N$	Gefunden
C	81.63	81.23 pCt.
H	8.84	8.89 »

Die Salze des β -Tetrahydronaphthylamins

sind — soweit wir sie untersuchten — sämmtlich in Wasser mehr oder minder leicht löslich und durch besonderes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; ihre Bildung erfolgt unter starker Wärmetönung.

Das neutrale Carbonat ¹⁾, $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2)_2, H_2CO_3$, wird durch Einleiten feuchter Kohlensäure in die ätherische Lösung der Base oder durch Versetzen ihrer Salzlösung mit Soda erhalten; im letzteren Fall zunächst als Oel, welches in kurzer Zeit, namentlich schnell durch

¹⁾ Es ist nicht unmöglich, dass die durch Kohlensäure ausgeschiedenen Krystalle das carbaminsaure Salz darstellen, dessen Procentzahlen denjenigen des Carbonats sehr nahe stehen. Jenes enthält 13.01 Kohlenstoff und 8.28 Stickstoff, dieses 12.36 Kohlenstoff und 7.87 Stickstoff.

Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt; es ist in heissem Wasser wesentlich leichter löslich als in kaltem. Die Analyse — die dazu verwendete Substanz war nach erstgenannter Methode erhalten — lieferte Hrn. Müller zur Formel $C_{21}H_{28}N_2O_3$ stimmende Zahlen:

0.291 g Substanz gaben 0.037 g Kohlensäure — lufttrocken, nach mehrfachen Pressen zwischen Filtrirpapier analysirt:

Ber. für $C_{21}H_{28}N_2O_3$	Gefunden
C 12.36	12.71 pCt.

Bei längerem Liegen im Exsiccator verliert das Salz unter oberflächlicher Rosafärbung Kohlensäure, deren Procentgehalt nach viermonatlichem Aufbewahren nur noch 5.62 betrug.

Das saure Carbonat, $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2)HCO_3$, scheidet sich beim Vermischen wässriger concentrirter Lösungen von salzsaurem Tetrahydro- β -naphthylamin und saurem kohlensaurem Natrium — besonders schnell beim Schütteln — als weisser, körnig krystallinischer Niederschlag aus, welcher in kaltem Wasser schwierig löslich ist und von kochendem unter Kohlensäureentwicklung und Rückbildung der Base zersetzt wird. Seine Zusammensetzung entspricht obiger Formel. Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz zwischen Filtrirpapier gepresst und sofort die Kohlensäurebestimmung ausgeführt:

0.1975 g enthielten 0.042 g Kohlensäure.

Ber. für $CO \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_{11}$	Gefunden
CO_2 21.24	21.26 pCt.

Beim Liegen an der Luft verliert das Salz Kohlensäure, wie analytisch festgestellt wurde.

Das Nitrit, $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2)HNO_2$, scheidet sich beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in eine gut gekühlte Lösung der Base in trockenem Aether als weisser Krystallbrei aus; man verdrängt überschüssige Säure durch einen Luftstrom, wäscht das Salz mit Aether und krystallisirt es unter Benutzung von Thierkohle aus kochendem Wasser um; beim Erkalten schießt es in büschelförmig vereinten, langen seideglänzenden weissen Nadeln, bei langsamem Verdunsten in kurzen, stark lichtbrechenden, wasserhellen Prismen an, welche bei etwa 160° unter Zersetzung schmelzen, aber schon vorher unter gleichzeitiger Braunfärbung erweichen.

Zur Analyse diente ein bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrocknetes Material, dessen wässrige Lösung mehrere Stunden — ohne dass die geringste Zersetzung bemerkbar war — im Sieden erhalten worden war:

0.1576 g gaben 20 ccm Stickstoff bei $b = 702$ mm und $t = 14^\circ$.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N 14.32	13.78 pCt.

In Wasser ist es sehr leicht, in Aether garnicht löslich.

Das Chlorhydrat, $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2)HCl$, scheidet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base — unter Kühlung — mit concentrirter Salzsäure als Krystallbrei aus, welcher aus Wasser in permutterglänzenden, silberweissen Tafeln ohne Krystallwasser anschießt. Dieselben sind in Aethylalkohol, Amylalkohol und Wasser sehr leicht löslich und schmelzen bei 237° .

Die Analyse ergab:

0.1657 g lieferten 0.0129 g Chlorsilber (exsiccator trocken):

Ber. für $C_{10}H_{14}NCl$	Gefunden
Cl 19.34	19.25 pCt.

Hr. Prof. Groth, welchem wir für diese und die folgenden krystallographischen Angaben zu bestem Dank verpflichtet sind, theilte uns folgendes mit:

»Sehr dünne, quadratische Täfelchen, welche im polarisirten Licht das Interferenzkreuz einaxiger Krystalle zeigen, dem quadratischen System angehören und nach der Basis tafelförmig ausgebildet sind. Randflächen nicht messbar.«

Das Sulfat $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2) \frac{H_2SO_4}{2}$ krystallisirt in flachen, glänzenden, weissen Prismen ohne Krystallwasser und wird von Wasser wesentlich schwieriger aufgenommen als das Chlorhydrat. Die Analyse ergab obige Formel:

0.286 g gaben — exsiccator trocken — 0.172 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{14}NS\frac{1}{2}O_2$	Gefunden
SO ₃ 20.61	20.41 pCt.

Das Bichromat $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2) \frac{H_2Cr_2O_7}{2}$ scheidet sich aus concentrirten Lösungen sofort, aus verdünnten nach einigen Minuten als eigelber Niederschlag aus, der — in kaltem Wasser schwierig löslich — aus heissem in orangegelben, flachen Prismen anschießt, welche sich am Licht rasch tabaksbraun färben. Die mit exsiccator-trocknem Material ausgeführte Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.205 g enthielten 0.062 g Cr₂O₃.

Ber. für $C_{10}H_{11} \cdot NH_2 \cdot \frac{H_2Cr_2O_7}{2}$	Gefunden
Cr ₂ O ₃ 29.7	30.24 pCt.

Das Chloroplatinat $(C_{10}H_{11}NH_2, HCl)_2PtCl_4$ — in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich — krystallisirt in prachttvoll atlasglänzenden, orangegelben, platten Prismen, welche — bis zur Gewichtscantanz über Schwefelsäure getrocknet — mit folgendem Ergebniss analysirt wurden:

0.1912 g hinterliessen 0.0525 g Platin.

Ber. für $C_{20}H_{28}N_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 27.59	27.45 pCt.

Das Chloraurat ($C_{10}H_{11}.NH_2, HCl$) $AuCl_3$ fällt in netzartig verzweigten, glänzenden, goldgelben Nadeln aus, welche in heissem Wasser leicht löslich sind und nach Hrn. Müllers Untersuchung die angegebene Zusammensetzung zeigen:

0.2514 g gaben — exsiccator trocken — 0.103 g Gold.

Ber. für $C_{10}H_{14}NAuCl_4$	Gefunden
Au 40.95	40.97 pCt.

Das Bromhydrat bildet perlmutterglänzende, silberweisse Tafeln. Charakteristisch ist das Quecksilbersalz, welches sich auf Zusatz von Quecksilberchlorid in seideglänzenden, verfilzten Nadeln, ausscheidet; aus kochendem Wasser — kaltes nimmt nur wenig auf — krystallisirt es in zolllangen, glasglänzenden Prismen vom F. P. 241.5°; wir haben es häufiger zur Identificirung der hydrirten Base verwerthet.

Das Pikrat scheidet sich in Oeltropfen ab, welche beim Schütteln schnell krystallinisch erstarren, sich in heissem Wasser sehr viel leichter als in kaltem lösen und in goldgelben, langen Nadeln ausschliessen.

Das Ferrocyanat fällt in voluminösen, weissen Flocken aus, welche beim Erkalten der wässrigen Lösung — die in der Hitze sehr viel mehr Salz als in der Kälte enthält — die Form glänzender Nadeln annehmen.

Derivate des β -Tetrahydronaphtylamins.

β -Tetrahydroacetnaphtalid $C_{10}H_{11}NH(C_2H_3O)$

entsteht beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid; die beim Stehen mit Wasser sich ölig ausscheidende Verbindung erstarrt nach einiger Zeit, schneller beim Behandeln mit Benzol und Ligroin. Zweckmässiger wird sie folgendermaassen bereitet: die Benzollösung von 10 g hydrirtem Naphtylamin wird unter guter Kühlung tropfenweis mit einer stark verdünnten Benzollösung von 30 g Acetylchlorid versetzt; die unter starker Wärmeentwicklung erfolgende Reaction ist nach kurzem Stehen beendet. Man erwärmt, um alles Acetylproduct in Lösung zu bringen, filtrirt vom ausgeschiedenen salzsauren Hydro-naphtylamin ab und hat nun im Filtrat eine reine Benzollösung des hydrirten Acetnaphtalids, welches sich beim Verdunsten in zolllangen, glasglänzenden Prismen, häufig auch als allmählich zu sternförmig angeordneten Nadeln erstarrendes Oel abscheidet; es wird von Benzol und Chloroform sehr leicht, leicht auch von kochendem Wasser und Alkohol, schwieriger von Aether und garnicht von Ligroin und Natron-lauge aufgenommen; letztere scheidet es daher aus der wässrigen Lösung ab. Die Basicität ist durch die Acetylrung soweit erloschen,

dass Salze in wässriger Lösung nicht mehr erhaltlich sind. Die Analyse der bei 107.5° schmelzenden Krystalle ist die folgende:

0.199 g gaben — exsiccator trocken — 14.3 ccm Stickstoff bei $b = 720$ mm und $t = 22.3^{\circ}$.

0.1551 g gaben 0.4319 g Kohlensäure und 0.1093 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{15}NO$	Gefunden
N	7.41	7.68 pCt.
C	76.19	75.94 »
H	7.93	7.83 »

β -Tetrahydroacetyl-naphtalid bildet — nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. Groth — dünne Nadeln ohne ausgebildete Endflächen — Zwillinge des mono- oder asymmetrischen Systems, welche den Austritt einer optischen Axe doppelt im polarisirten Licht zeigen.

β -Tetrahydrobenzoylnaphtalid $C_{10}H_{11} \cdot NH(CO \cdot C_6H_5)$

wird auf die gleiche Weise wie das analoge Acetylproduct dargestellt; man hat dabei aber die etwas geringere Löslichkeit in Benzol zu berücksichtigen. Es krystallisirt aus erkaltendem Benzol in seideglänzenden, durcheinandergewachsenen, langen Nadeln vom F. P. $150-151^{\circ}$, welche in Wasser — selbst kochendem — sehr wenig, in heissem Benzol leicht, in kaltem sehr viel weniger löslich sind. Die angeführte Formel ergibt sich aus folgender Stickstoffbestimmung:

0.173 g gaben 9 ccm Stickstoff bei $t = 10^{\circ}$ und $b = 725$ mm.

	Ber. für $C_{17}H_{17}NO$	Gefunden
N	5.57	5.93 pCt.

β -Tetrahydronaphtylsulfocarbaminsaures β -Tetrahydronaphtylamin $CS \begin{cases} NH(C_{10}H_{11}) \\ SH, NH_2(C_{10}H_{11}) \end{cases}$

Stark verdünnte, ätherische Lösungen von Schwefelkohlenstoff und β -Tetrahydronaphtylamin werden im Verhältniss von ein zu zwei Molekülen — zweckmässig nimmt man dabei einen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff — unter sorgfältiger Eiskochsalzkühlung tropfenweis vermischt; unter den Erscheinungen äusserst heftiger Reaction trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung einer weissen, salbenartigen, fadenziehenden Materie, welche beim Umrühren mit einem Glasstab fast momentan zur glänzenden, nadtigen Krystallmasse erstarrt. Das Salz, welches in berechneter Menge gebildet wird, zeigt die in der Ueberschrift ausgedrückte Zusammensetzung:

0.1774 g gaben 13.2 ccm Stickstoff bei $b = 721$ mm und $t = 22.3^{\circ}$.

	Ber. für $C_{21}H_{26}N_2S_2$	Gefunden
H	7.57	7.96 pCt.

Aus kaltem Wasser, das nur wenig aufnimmt, scheidet es sich beim Verdunsten in zolllangen, glänzenden Nadeln vom F. P. 142° ab, warmes Wasser, ebenso warmer Alkohol verwandeln es unter Schwefelwasserstoffabspaltung in den unten beschriebenen geschwefelten Harnstoff.

Das Blei-, Quecksilber- und Silbersalz stellen schwer lösliche, weisse Niederschläge dar; das letztgenannte schwärzt sich fast momentan nach der Ausfällung. Beim Kochen mit Wasser erleiden sie die bekannte Zersetzung der aliphatischen Sulfocarbamate: sie verwandeln sich in Schwefelmetall und das β -Tetrahydronaphtylsenfö, ein stechend nach Senfö, gleichzeitig aber auch nach Fenchel riechendes Liquidum, dessen genauere Untersuchung wir unterliessen, da es ohne besonderes Interesse schien.

Di- β -Tetrahydronaphtylthioharnstoff, $CS \begin{matrix} < \text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}) \\ < \text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}) \end{matrix}$

Kocht man das oben beschriebene Sulfocarbamat einige Zeit unter Rückfluss mit Alkohol, so verwandelt es sich — genau entsprechend dem Verhalten seiner aliphatischen Verwandten — unter Schwefelwasserstoffentwicklung in den in der Ueberschrift bezeichneten Thioharnstoff, welcher aus Alkohol in glänzenden, zu Rosetten vereinigten weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 166.5° auskrystallisirt und leicht von Alkohol, noch leichter von Aether und Benzol aufgenommen wird.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_{21}\text{N}_2\text{SH}_{24}$.

0.2302 g gaben 18.2 ccm Stickstoff bei $t = 22.3^\circ$ und $b = 721$ mm.

Ber. für $\text{C}_{21}\text{N}_2\text{SH}_{24}$	Gefunden
N 8.33	8.45 pCt.

β -Tetrahydronaphtylphenylthioharnstoff, $CS \begin{matrix} < \text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}) \\ < \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}$

Stark verdünnte, ätherische Lösungen von 1 g β -Tetrahydronaphtylamin und 1.8 g Phenylsenfö werden unter sorgfältiger Kühlung tropfenweis vermischt; die Ausscheidung des geschwefelten Harnstoffs findet augenblicklich statt. Er krystallisirt aus Alkohol — von diesem und Benzol wird er sehr leicht, etwas schwieriger von Aether aufgenommen — in wasserhellen, glasglänzenden Prismen, welche sich — hoch über die bei 161° liegende Schmelztemperatur erhitzt — unter Rückbildung von Phenylsenfö zersetzen. Obige Formel ist aus einer Stickstoffbestimmung abgeleitet:

0.1924 g gaben — exsiccator trocken — 17.8 ccm Stickstoff bei $b = 710$ mm und $t = 15^\circ$.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{N}_2\text{SH}_{18}$	Gefunden:
N 9.93	10.13 pCt.

β -Tetrahydronaphtylphenylharnstoff, $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}) \\ \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{cases}$

Wird auf analoge Weise erhalten; 1 g Base entspricht 1.2 g Phenylcyanat. Da die Vereinigung unter noch heftigerer Gewalt erfolgt, ist noch mehr für starke Verdünnung mit absolut trockenem Aether, gute Kühlung und langsames Zusetzen Sorge zu tragen. Die Krystalle, welche sehr leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether löslich sind, bilden concentrisch angeordnete, seideglänzende, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 165.5°. Die Analyse ergab:

0.125 g — exsiccator trocken — lieferten 12.2 ccm Stickstoff bei $t = 8.5^{\circ}$ und $b = 703$ mm.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden:
N 10.53	10.87 pCt.

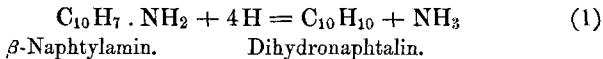
Nebenproducte bei der Darstellung des Tetrahydro- β -naphtylamins.

Oben ist kurz der Ammoniakentwicklung gedacht worden, einer bei der Einwirkung von Natrium auf kochende amyalkoholische Lösungen aromatischer Basen niemals fehlenden Erscheinung. Als Symptom einer offenbar secundär auftretenden Reaction forderte sie dazu auf, die complementär zum Ammoniak gebildeten Producte aufzusuchen, welche das hydrirte Naphtylamin begleiten. Zu dem Ende wurde durch die amyalkoholische, ätherhaltige Mutterlauge des Gemenges der salzsauren Basen (s. S. 852) ein Dampfstrom getrieben, welcher die neutralen Producte mit fortführte; dieselben blieben in der Vorlage in dem mit übergehenden Amyalkohol und Aether gelöst. Man hob die leichtere Schicht ab, trocknete sie mit geglühtem Kaliumcarbonat und fractionirte mit Dephlegmator; nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels stieg das Thermometer schnell über 200° und es ging zwischen 210 und 220° ein stark nach Naphtalin riechendes, schwach gelbliches stickstofffreies Oel über, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrte und, durch nochmalige Rectification über Natrium gereinigt, direct der schon bei 0° und ohne bemerkenswerthe Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgenden Bromirung — in Chloroform gelöst — unterworfen wurde. Der Rückstand erstarrte zu weissen glänzenden Prismen, die — aus Alkohol umkrystallisirt — genau den bei 73.5° liegenden Schmelzpunkt, den Krystallhabitus und die Löslichkeitsverhältnisse des unlängst von Bamberger und Lodter¹⁾ beschriebenen Dihydronaphtalindibromids zeigten. Der Identitätsnachweis wurde auch noch durch die dem genannten Bromid eigenthümliche, glatt verlaufende Spaltung in Naphtalin und Bromwasserstoffsäure geführt und damit das ursprünglich entstandene Oel als Dihydronaphtalin erkannt — eine Diagnose, die schon von vornherein

¹⁾ Diese Berichte XX, 1706, 3075.

in dem bei etwa 211^o liegenden Siedepunkt und dem sehr charakteristischen Geruch des Kohlenwasserstoffs gegeben war.

Neben dem Hauptprocess, welcher in der Anlagerung von vier Atomen Wasserstoff besteht, spielt sich also eine in folgender Gleichung dargestellte Nebenreaction ab:



und zwar in sehr untergeordnetem Maasse; denn die Menge des gebildeten Naphtalinhydrürs beträgt — bezogen auf das Gewicht des angewandten Naphtylamins — nicht mehr als etwa 0.6 pCt., so dass uns die sichere Identificirung nur durch Verarbeitung mehrerer hundert Gramme Ausgangsmaterial ermöglicht wurde.

Diese Wirkung des Natriums entspricht genau derjenigen, welche kürzlich für die beiden Naphtonitrile¹⁾ nachgewiesen wurde:



auch insofern, als in beiden Fällen zwei in verschiedenen Richtungen verlaufende Prozesse nebeneinander hergehen; dort ist das zweite Reactionsproduct vierfach hydrirtes Naphtobenzylamin, hier vierfach hydrirtes Naphtylamin.

141. A. F. Holleman: Einfaches Verfahren zur Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode.

(Eingegangen am 6. März.)

Als ich vor ungefähr anderthalb Jahren auf Veranlassung von Hrn. Prof. Franchimont die Raoult'sche Methode zu einer Moleculargewichtsbestimmung benutzen wollte, erschien es mir wünschenswerth, dies in einfacherer Weise vornehmen zu können, als von ihrem Erfinder beschrieben worden war. Es schien dies um so eher möglich, als sich beim Durchsehen des Raoult'schen Werthes für *A* (coefficient d'abaissement) bald herausstellte, dass kleine Schwankungen in der zweiten Decimale dieser Grösse nicht derartig das daraus zu berechnende Moleculargewicht beeinflussen, dass dadurch Unsicherheit in der Bestimmung der Moleculargrösse verursacht werden könnte. In der That liess sich das Verfahren von Raoult sehr vereinfachen, ohne die Genauigkeit der Resultate viel zu beeinträchtigen. In Anbetracht der Mittheilung von Hrn. Prof. V. Meyer, S. 536 dieses Jahrganges sei es mir erlaubt, meine damalige Arbeitsweise kurz zu skizziren.

Das Gefäss, worin sich die auf ihren Gefrierpunkt zu untersuchende Flüssigkeit befindet, ist ein weites Probirrohr (ca. 2 cm

¹⁾ Bamberger, diese Berichte XX, 1702.